

## СТРУКТУРА И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ СЛОЕВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, СОДЕРЖАЩЕГО НАНОКЛАСТЕРЫ ЦИНКА, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ИМПЛАНТАЦИИ И ТЕРМООБРАБОТКИ

М.А. Моховиков<sup>1)</sup>, Ф.Ф. Комаров<sup>1)</sup>, О.В. Мильчанин<sup>2)</sup>, Л.А. Власукова<sup>1)</sup>,  
E. Wendler<sup>3)</sup>, W. Wesch<sup>3)</sup>, P. Zhukovski<sup>4)</sup>, P. Vengerek<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,

<sup>2)</sup>Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко БГУ, Минск, Беларусь

<sup>3)</sup>Университет им. Ф. Шиллера, Йена, Германия

<sup>4)</sup>Люблинский технический университет, Люблин, Польша

В работе представлены результаты исследований структуры и элементного состава слоев диоксида кремния после имплантации больших доз ионов цинка ( $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ), в том числе и при повышенной до  $500^\circ\text{C}$  температуре, а также после термообработки при  $700^\circ\text{C}$ . Установлено, что сразу после «горячей» имплантации регистрируется формирование наноразмерных (до 3 - 5 нм) кластеров, содержащих атомы цинка. Анализ формы этих образований свидетельствует об их кристаллической структуре. При последующей термообработке происходит перераспределение атомов цинка в пределах имплантированного слоя и формирование более крупных кристаллитов (10-12 нм для дозы  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и 12-18 нм для дозы  $10^{17} \text{ см}^{-2}$ ) в области максимума концентрации примеси. При этом существенной диффузии атомов цинка в условиях «горячей» имплантации и последующего отжига как к поверхности, так и вглубь диоксида кремния не регистрируется, в отличие от монокристаллического кремния.

### Введение

В настоящее время большой интерес исследователей в области микро- и нанoeлектроники вызывают методы создания в кремнии слоев, содержащих различные полупроводниковые или металлические нанокластеры. Интересным является использование нанокристаллов металлов, введенных в диэлектрическую матрицу, для приборов энергонезависимой памяти в качестве накопителей заряда [1-4]. До последнего времени основная масса работ по синтезу металлических наночастиц в матрице  $\text{SiO}_2$  была посвящена созданию преципитатов Au, Ag или Cu [5-7]. Диоксид кремния с включениями монокристаллического Zn имеет хорошие перспективы для использования в приборах памяти, газовых датчиках, солнечных элементах, фотопроводниках и литиевых батареях. С другой стороны, известно, что оксид цинка является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны в 3,37 эВ, что позволяет ожидать интенсивной краевой экситонной эмиссии данного материала, сформированного в диоксиде кремния, при комнатной температуре.

В данной работе планировалось с использованием высокодозной ионной имплантации создать в слоях диоксида кремния области с высокой концентрацией атомов цинка, в которых при повышенных температурах обработки образцов могут сформироваться наноразмерные кластеры либо цинка, либо ZnO.

### Экспериментальные условия

Исходные образцы размером  $2 \times 2 \text{ см}^2$  вырезались из термически оксидированных кремниевых пластин  $\text{SiO}_2(600\text{нм})/\text{Si}$  и имплантировались ионами цинка с энергиями 130 и 150 кэВ дозами от  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  до  $10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Имплантация проводилась как при комнатной, так и при повышенной ( $500^\circ\text{C}$ ) температурах. После имплантации образцы отжигались на воздухе при

температуре  $700^\circ\text{C}$ . Предполагалось, что такой отжиг может приводить к подкислению области диоксида кремния, содержащего большое количество атомов цинка. Для сравнения диффузионной способности атомов цинка в диоксиде кремния и монокристаллических слоях кремния в качестве исходных подложек использовались и структуры  $\text{SiO}_2(40 \text{ нм})/\text{Si}$ . С другой стороны, формирование кластеров цинка в кремниевой матрице с последующим полным окислением данного слоя может приводить к созданию нанопреципитатов ZnO в  $\text{SiO}_2$ .

Для анализа элементного состава образцов применялся метод моделирования спектров резерфордского обратного рассеяния (ROR) (снятых с использованием ионов  $\text{He}^+$  с энергией 1,4 МэВ, энергетическое разрешение детектора частиц составляло 15 кэВ) и построения профилей примеси. Структурные исследования имплантированных цинком слоев диоксида кремния проводились методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (Hitachi H-800, 200 кэВ) в геометрии поперечного сечения.

### Результаты исследований

На рис. 1 представлены рассчитанные профили концентрации атомов цинка в кремниевой подложке после высокодозной имплантации при температуре  $500^\circ\text{C}$ . Установлено, что «горячие» условия имплантации приводят к существенной диффузии атомов цинка как в глубину образцов, так и к поверхности (в область границы раздела  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ). Вероятно, это связано с ускоренной радиационно-стимулированной диффузией атомов цинка при температуре, превышающей температуру плавления цинка ( $\sim 420^\circ\text{C}$ ). Последующая термообработка при  $700^\circ\text{C}$  существенно не изменяет форму профиля примеси, что может говорить о формировании термостабильных комплек-

сов (кластеров) атомов цинка уже в процессе «горячей» имплантации.

«Горячая» имплантация атомов цинка в слой  $\text{SiO}_2$  не приводит к существенной диффузии атомов в сравнении с расчетным профилем для комнатной температуры (рис. 1). При последующей термообработке наблюдаются незначительные изменения формы профиля цинка в области максимума концентрации и уширение профиля в глубину образца. Различие формы профилей атомов цинка в Si и  $\text{SiO}_2$  для образцов, имплантированных в одинаковых «горячих» условиях, можно интерпретировать с учетом различных механизмов радиационно-ускоренной диффузии при повышенных температурах в кристаллической и аморфной матрицах.

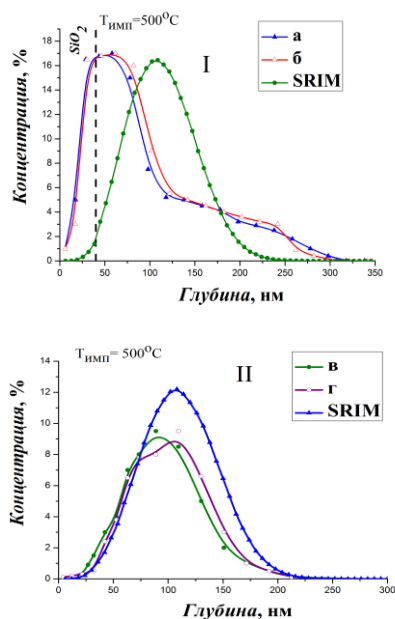


Рис. 1. Концентрационные профили атомов цинка в структурах  $\text{SiO}_2$  (40 нм)/Si (I) и  $\text{SiO}_2$  (600 нм)/Si (II) после имплантации 150 кэВ,  $7,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (а, в) и отжига 700°C (б, г).

На рис. 2 представлены результаты моделирования профилей цинка по спектрам POP от образцов диоксида кремния, имплантированных при комнатной температуре. В данном случае форма профилей цинка сразу после имплантации близка к расчетным данным (SRIM). Можно отметить смещение максимума экспериментальных профилей в глубину оксидного слоя. При последующей термообработке в образцах с дозой имплантации  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  наблюдается незначительное перераспределение атомов цинка в области  $R_p$ . Но для образцов с большей дозой имплантации ( $10^{17} \text{ см}^{-2}$ ) после термообработки наблюдаются существенные изменения формы концентрационных профилей атомов цинка. Регистрируется широкий диффузионный хвост вглубь образцов и снижение концентрации с появлением «плато-подобной шапки» в области максимума примеси.

На рис. 3-5 представлены ПЭМ-изображения поперечных сечений слоев диоксида кремния,

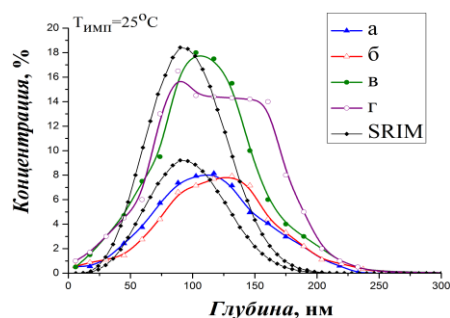


Рис. 2. Концентрационные профили атомов цинка в  $\text{SiO}_2$  после имплантации с энергией 130 кэВ и дозами  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (а, б),  $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  (в, г); после 700°C отжига (б, г).

имплантированных большими дозами ионов цинка, а также и после термообработки на воздухе при 700°C. Результаты ПЭМ исследований хорошо согласуются с данными POP анализа.

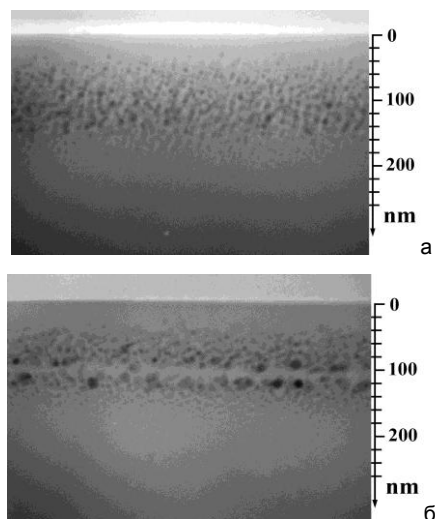


Рис. 3. Поперечные сечения слоя  $\text{SiO}_2$ : имплантация (500°C -  $\text{Zn}^+$ , 150 кэВ,  $7,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) (а) и отжиг при 700°C (б).

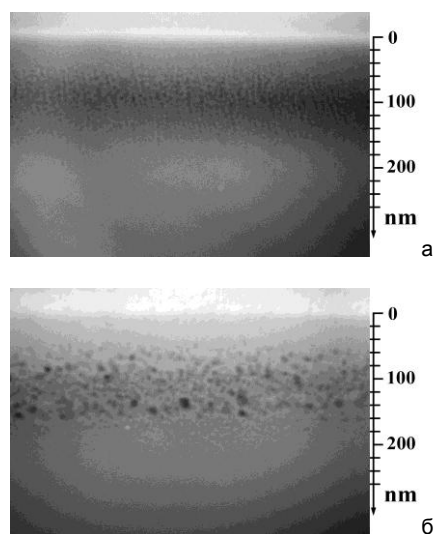


Рис. 4. Поперечные сечения слоя  $\text{SiO}_2$ : имплантация ( $\text{Zn}^+$ , 130 кэВ,  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) (а) и отжиг при 700°C (б).

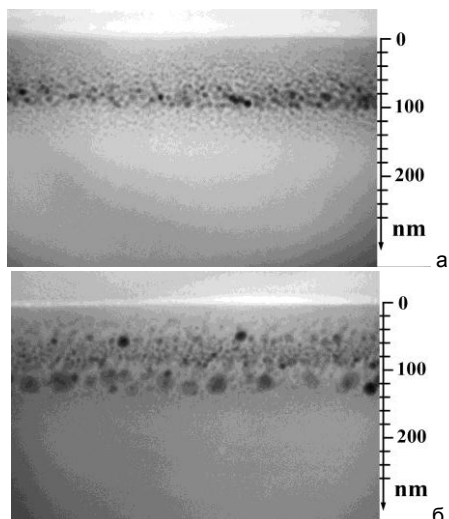


Рис. 5. Поперечные сечения слоя SiO<sub>2</sub>: имплантация (Zn<sup>+</sup>, 150 кэВ, 10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>) (а) и отжиг при 700°C (б).

Использование «горячих» условий приводит к формированию мелких наноразмерных цинкосо-держающих кластеров уже сразу после высокодозной имплантации ионов цинка, в отличие от имплантации при комнатной температуре. Анализ формы формируемых кластеров (округлые, ограниченные) позволяет предположить их кристаллическую структуру. Размеры данных преципитатов можно оценить в пределах нескольких нм, самые крупные из них не превышают 5-6 нм в диаметре. Ширина слоя диоксида кремния, содержащего кластеры, хорошо согласуется с глубиной залегания атомов цинка, рассчитанной из спектров РОР.

После термообработки в образцах диоксида кремния регистрируется изменение размеров кластеров и перераспределение их внутри имплантированного слоя. При этом толщина слоя, содержащего кластеры, не увеличивается. Интересным является и то, что на глубине порядка 100-110 нм регистрируется полоса, свободная от кластеров, окруженная наиболее крупными (10-12 нм) ограниченными кристаллитами. Наличие свободной от кластеров приповерхностной области в образцах диоксида кремния свидетельствует об отсутствии существенной диффузии атомов цинка к поверхности при повышенных температурах до 700°C. Следует отметить, что в случае имплантации при комнатной температуре самой большой (10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>) дозы сразу после имплантации также формируется протяженный слой с нанокластерами. В этом случае наблюдается градиентное распределение размеров кластеров от области R<sub>p</sub>, где фиксируются наиболее крупные

(3-6 нм), к поверхности и вглубь образцов, где размеры кластеров уменьшаются до 1-3 нм. Возможно, что при наборе данной дозы были превышены плотности ионного тока, что приводило к разогреву данных образцов во время имплантации. Термообработка данных образцов приводит к аналогичным изменениям в структуре, как и для образцов, имплантированных в «горячих» условиях с дозами в два раза меньшими (5×10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>). В области, близкой к R<sub>p</sub>, можно выделить тонкую полосу SiO<sub>2</sub> с низкой концентрацией кластеров, что не наблюдалось в образцах, имплантированных при комнатной температуре дозой 5×10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>, где наблюдается разупорядоченное распределение кластеров по всему слою. В образцах, имплантированных дозой 10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>, после термообработки за счет перераспределения примеси внутри слоя формируется область с крупными кристаллитами (12-18 нм) на глубине порядка 100-110 нм.

### Закключение

В работе исследованы структурные особенности и проведен анализ элементного состава в слоях диоксида кремния после высокодозной имплантации ионов цинка и последующей термообработки. Установлено, что использование «горячих» условий имплантации приводит к формированию протяженного слоя SiO<sub>2</sub> с цинкосо-держащими нанокластерами размером до 5 нм. Не установлено существенной диффузии атомов цинка при последующей термообработке при 700°C, в отличие от образцов монокристаллического кремния. Но при этом регистрируются изменения в структуре слоев диоксида кремния, содержащих нанокластеры. В области R<sub>p</sub> наблюдается тонкий слой, свободный от кластеров, окруженный наиболее крупными кристаллитами с размерами 10-12 нм (для дозы 5×10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>) и 12-18 нм (для дозы 10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>).

### Список литературы

1. Tiwari S., Rana F., Hanati H. et al // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. P. 1379.
2. Lalic H., Linros J. // J. Luminescence. 1999. V.80. P. 263.
3. Chen W., Ahmed H. // J. Vacuum Sci. Technol. 1997. V. B15. P. 1402.
4. Kapetanakis E., Normand P., Tsoukalas D. et al // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 77. P. 3450.
5. Kluth P., Johannessen B., Glover C.J. // Nucl. Instr. Meth. B. 2005. V. 238. P. 285.
6. Ramjaun Y., Rizza G., Perruchas S. et al // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 104303 (8).
7. Güner S., Budak S., Gibson B. // J. Applied Surface Science. 2014. V. 310. P. 180.

## THE STRUCTURE AND ELEMENTAL COMPOSITION OF THE SiO<sub>2</sub> LAYERS WITH ZINC-BASED NANOCLUSTERS CREATED BY HIGH-DOSE IMPLANTATION AND ANNEALING

M.A. Makhavikou<sup>1</sup>, F.F. Komarov<sup>1</sup>, O.V. Milchanin<sup>2</sup>, L.A. Vlasukova<sup>1</sup>,  
E. Wendler<sup>3</sup>, W. Wesch<sup>3</sup>, P. Zhukovski<sup>4</sup>, P. Vengerek<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State University, Minsk, Belarus, M.Mohovikov@gmail.com

<sup>2</sup>Institute of Applied Physics Problems, BSU, Minsk, Belarus

<sup>3)</sup>Friedrich-Schiller-Universität, Jena, Germany<sup>4)</sup>Lublin University of Technology, Lublin, Poland

We present the results of the structure and elemental composition of the SiO<sub>2</sub> layers after high-dose zinc implantation ( $10^{16}$  –  $10^{17}$  cm<sup>-2</sup>) at room temperature and at 500°C, as well as after 700°C annealing. In the case of “hot” implantation the formation of nanosized (to 5 nm) clusters containing atoms of zinc is registered in as-implanted samples. TEM-analysis proves crystalline structure of these precipitates. Subsequent annealing results in a redistribution of zinc within the implanted layer and in the formation of large crystallites (10-12 nm for a dose of  $5 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> and 12-18 nm for a dose of  $10^{17}$  cm<sup>-2</sup>) in the area of high impurity concentration.

## FMR INVESTIGATION OF ION-BEAM SYNTHESISED IRON SILICIDES

A.V. Alekseev, G.G. Gumarov, M.M. Bakirov, V.Yu. Petukhov

Kazan E.K. Zavoisky Physical - Technical Institute (KPhTI)

Sibirsky tract, 10/7, Kazan, Russia, alekseevanton@gmail.com, gumarov@kfti.knc.ru, pinas1@yandex.ru, petukhov@kfti.knc.ru

Ferromagnetic films Fe<sub>3</sub>Si were synthesized by Fe<sup>+</sup> ion implantation in single-crystal silicon substrates during applied external magnetic field. MOKE measurements showed that all samples synthesized at specific regimes of implantation are ferromagnetic at room temperature. Magnetic field during the high-dose Fe<sup>+</sup> ion implantation led to the pronounced in-plane magnetic anisotropy in the synthesized films. It was shown that for isotropic samples the FMR linewidth rises with temperature decrease, whereas FMR linewidth for anisotropic samples is nearly constant with temperature variation. The experimental results are well explained in the frame of Raikher model of magnetic resonance for dynamic susceptibility of ensemble of single-domain anisotropic particles.

### Introduction

The modification of magnetic properties in thin films by ion irradiation is especially useful as it can be applied to locally alter magnetic properties such as saturation magnetization, magnetic anisotropy etc. Earlier, we have used magnetic-field-assisted ion-beam synthesis to produce thin ferromagnetic silicide films Fe<sub>3</sub>Si in single-crystal silicon substrates [1]. It was shown that application of the magnetic field during the high-dose Fe ion implantation led to the pronounced in-plane magnetic anisotropy in the synthesized films. The aim of the present work is to investigate the magnetic properties of ion-beam synthesized thin iron silicide films using the method of ferromagnetic resonance.

### Experiment

40 keV Fe<sup>+</sup> ions were implanted into (111) single-crystal silicon wafers at room temperature. The implantation fluence was varied from  $1.6 \times 10^{17}$  to  $3 \times 10^{17}$  cm<sup>-2</sup>, the ion current density being about 4 μA/cm<sup>2</sup>. The external magnetic field  $H = 500$  Oe was applied parallel to the sample surface during implantation.

The phase composition was investigated by X-ray diffraction using a diffractometer DRON-3M with the Cu K<sub>α</sub> radiation at grazing incidence geometry.

The local magnetic properties of samples were investigated by scanning Kerr polarimeter in the longitudinal mode. It was found that the formation of uniaxial anisotropy is explained by the formation of small nanoparticles.

Ferromagnetic resonance spectra were recorded on a Bruker EMX spectrometer in temperature range from 100 to 300 K.

### Results and Discussion

As was shown earlier the RHEED pattern obtained for Si implanted with high dose of Fe<sup>+</sup> ions

consists of diffraction rings which are typical for polycrystalline films. The appearance of small thickenings on the diffraction rings points to a weak texture of the films. Identification of the diffraction rings showed that the reflexes correspond to polycrystalline silicides α-Fe<sub>3</sub>Si and FeSi. Earlier [2], the results of Mossbauer spectroscopy of conversion electrons indicated the appearance of a small amount of the FeSi phase in the synthesized layer as well. X-ray diffraction at grazing angles confirms the presence of the α-Fe<sub>3</sub>Si phase.

MOKE measurements showed that all samples synthesized at specified regimes of implantation are ferromagnetic at room temperature. The control samples implanted in the absence of the magnetic field and fixed on the sample holder without mechanical stresses are isotropic. The samples implanted with high fluences (in range from  $1.6$  to  $2.4$  cm<sup>-2</sup>) of Fe ions in the applied magnetic field possess uniaxial anisotropy. The rectangular hysteresis loop and anhysteretic magnetization curve are observed in the easy and the hard magnetization axes, respectively.

The FMR signal is found to be dependent on the film orientation in the magnetic field similar to that found for the FMR in thin magnetic films. It was revealed that FMR line for anisotropic samples considerably narrower than for isotropic ones (Fig.1). Moreover, for isotropic samples the FMR linewidth rises with temperature decrease.

For isotropic samples the FMR line width rises with temperature decrease. Such dependence can be explained on the basis of model of magnetic resonance in an ensemble of single-domain anisotropic particles. The approach used based on the independent-grain model once proposed for the description of FMR in polycrystals. It should be noted that FMR linewidth for anisotropic samples is nearly constant with temperature variation. This behavior is in a good